

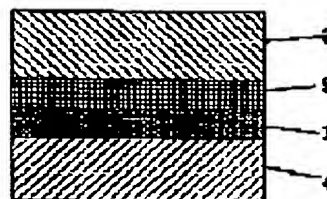
ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR AND ELECTROPHOTOGRAPHIC METHOD USING THE SAME

Patent number: JP8030007
Publication date: 1996-02-02
Inventor: NUKADA HIDEMI
Applicant: FUJI XEROX CO LTD
Classification:
- international: C08G73/10; G03G5/05; G03G5/14; G03G13/04; G03G15/02; C08G73/00; G03G5/05; G03G5/14; G03G13/00; G03G15/02; (IPC1-7): G03G5/14; C08G73/10; G03G5/05; G03G13/04; G03G15/02
- european:
Application number: JP19940189058 19940720
Priority number(s): JP19940189058 19940720

Report a data error here

Abstract of JP8030007

PURPOSE: To provide an electrophotographic photoreceptor which has an easily formable undercoating layer and is excellent in environmental stability and long-term durability and is excellent in dielectric breakdown resistance by contact electrostatic charge and an electrophotographic method using the same. **CONSTITUTION:** The undercoating layer 1 of the electrophotographic photoreceptor formed by laminating the undercoating layer 1 and photosensitive layers 2, 3 on a conductive base body 4 consists of a layer formed by using a polyimide resin soluble in an org. solvent. A polyimide resin obtd. from an arom. tetracarboxylic acid is used as the polyimide resin. The photoreceptor is electrostatically charged by bringing an electrostatic charging member applied with voltage into contact with such electrophotographic photoreceptor and henceforce, copied images are formed by the conventional electrophotographic method.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

文 6

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-30007

(43) 公開日 平成8年(1996)2月2日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 5/14	1 0 1 D			
C 0 8 G 73/10	N T F			
G 0 3 G 5/05	1 0 1			
13/04				

G 0 3 G 13/ 048

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-189058

(22) 出願日 平成6年(1994)7月20日

(71) 出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂三丁目3番5号

(72) 発明者 額田 秀美

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ

ックス株式会社内

(74) 代理人 弁理士 渡部 剛

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体およびそれを用いた電子写真法

(57) 【要約】

【目的】 容易に形成可能な下引き層を有する、環境安定性、長期耐久性に優れ、接触帯電による耐絶縁破壊性にも優れた電子写真感光体、およびそれを用いる電子写真法を提供する。

【構成】 導電性基体上に下引き層および感光層が積層された電子写真感光体であって、下引き層が有機溶剤に可溶なポリイミド樹脂を用いて形成された層からなる。ポリイミド樹脂として、芳香族テトラカルボン酸から得られるポリイミド樹脂が使用される。この電子写真感光体に、電圧を印加した帯電部材を接触させることにより感光体を帯電させ、以下常法の電子写真法によって、複写画像を形成する。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持体上に下引き層および感光層が積層された電子写真感光体において、該下引き層が有機溶剤に可溶なポリイミド樹脂を用いて形成された層からなることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項2】 該ポリイミド樹脂が、芳香族テトラカルボン酸から得られるポリイミド樹脂であることを特徴とする請求項1記載の電子写真感光体。

【請求項3】 感光体を帯電する帯電工程、静電潜像を形成する潜像形成工程、現像剤で現像する現像工程およびトナー像を転写する転写工程を有する電子写真法において、感光体として、導電性支持体上に有機溶剤に可溶なポリイミド樹脂を用いて形成された層からなる下引き層を有する電子写真感光体を使用し、帯電工程が、感光体に電圧を印加した帯電部材を接触させることよりなることを特徴とする電子写真法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、有機溶剤に可溶なポリイミド樹脂を含有する下引き層を有する電子写真感光体およびそれを用いる電子写真法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 電子写真感光体は、支持体の導電性表面に感光層を形成してなるが、一般に感光層と支持体との接着性、感光層の塗工性等の向上、支持体表面の保護、支持体上の欠陥の被覆、感光層の電気的破壊からの保護、感光層のキャリア注入性向上等のために感光性を有していない下引き層、或いは中間層と呼ばれる層を介在させる。この層を形成する材料としては、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルアルコール、エポキシエチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、カゼイン、メチルセルロース、ニトロセルロース、フェノール樹脂、有機金属化合物等が知られている（例えば、特開昭48-47332号公報、同51-114132号公報、同52-42123号公報、同59-23439号公報、同62-284362号公報等）。また、特開昭63-271465号公報には、トリメリト酸またはその反応性誘導体と芳香族ジアミンの反応により得られるポリエーテルアミドイミド樹脂を含有する下引き層が記載されている。しかしながら、これらの材料では上記目的のすべてを満足する下引き層を得ることはできず、次のような問題があった。すなわち、

(1) 該下引き層用材料の吸湿性が高いため、光減衰曲線の環境変動が大きく、安定した画像が得られない。

(2) 電荷輸送能が低いため、長期繰返し使用時に電荷が蓄積され、感度の変動を生じる。(3) 帯電電圧に対する耐圧が低いため、絶縁破壊による画像欠陥の発生が生じやすい。

一方、特開昭64-6962号公報には、蒸着重合により形成されるポリイミド、ポリアミド、ポリ尿素、ポリ

2

ウレタンよりなる下引き層が記載されている。また、特開平3-33856号公報には、電荷発生材料として特定の結晶型のチタニルフタロシアニンを含む電子写真感光体において、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂等の熱硬化性樹脂よりなる下引き層を設けることが記載されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記公報に記載の方法は、下引き層の形成には蒸着或いは高温加熱を必要とするため、製造性の面から好ましくなかった。特にポリイミド樹脂の場合には、一般にポリイミド樹脂が有機溶剤に不溶或いは難溶であるため、塗布適性に乏しく、したがって、従来、下引き層に用いる場合には、蒸着重合によるか、ポリアミック酸溶液を塗布し、加熱して重合させる方法等が使用されるが、250℃以上の非常に高温をかける必要があるため、製造性が悪いという問題があった。本発明は、上記のような事情に鑑みてなされたものである。したがって、本発明の目的は、容易に形成が可能な下引き層を有する、環境安定性、長期耐久性に優れ、接触帯電による耐絶縁破壊性にも優れた電子写真感光体を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、種々の材料を用いて下引き層と電子写真特性という観点で検討を行った結果、有機溶剤に可溶なポリイミド樹脂を下引き層の形成に用いた場合、容易に下引き層を形成することが可能であり、形成された電子写真感光体は、優れた電子写真特性を示し、耐圧性が高いこと、そしてその電子写真感光体について接触帯電方式を採用した場合にも、絶縁破壊を起こしにくいことを発見し、本発明を完成するに至った。本発明の電子写真感光体は、導電性支持体上に下引き層および感光層が積層されたものであって、その下引き層が有機溶剤に可溶なポリイミド樹脂を用いて形成された層からなることを特徴とする。また、本発明の電子写真法は、感光体を帯電する帯電工程、静電潜像を形成する潜像形成工程、現像剤で現像する現像工程およびトナー像を転写する転写工程を有するものであって、感光体として、導電性支持体上に有機溶剤に可溶なポリイミド樹脂を用いて形成された層からなる下引き層を有する電子写真感光体を使用し、帯電工程が、感光体に電圧を印加した帯電部材を接触させることよりなることを特徴とする。

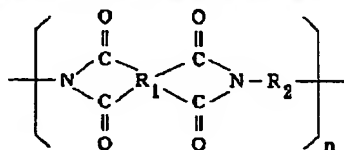
【0005】 以下に、本発明による電子写真感光体の詳細について説明する。図1ないし図4は、本発明の電子写真用感光体の断面を示す模式図である。図1および図2は、感光層が積層構造の場合を示し、図3および図4は、感光層が単層構造の場合を示している。図1においては、導電性支持体4上に下引き層1が設けられ、その上に電荷発生層2および電荷輸送層3が設けられてい

3

る。図2においては、さらに表面に保護層5が設けられている。また、図3においては、導電性支持体4上に下引き層1が設けられ、その上に光導電層6が設けられている。また、図4においては、さらに表面に保護層5が設けられている。

【0006】導電性支持体としては、アルミニウム、ニッケル、クロム、ステンレス鋼等の金属類、およびアルミニウム、チタニウム、ニッケル、クロム、ステンレス鋼、金、バナジウム、酸化錫、酸化インジウム、ITO等の薄膜を設けたプラスチックフィルム等、或いは導電性付与剤を塗布または含浸させた紙およびプラスチックフィルム等があげられる。これらの導電性支持体は、ドラム状、シート状、プレート状等、適宜の形状のものとして使用されるが、これらに限定されるものではない。更に必要に応じて導電性支持体の表面は、画質に影響のない範囲で各種の処理を行うことができる。例えば、表面の酸化処理や薬品処理および着色処理等、または砂目立て等の乱反射処理を行うことができる。

【0007】下引き層は、主として次のような目的で設けられる。すなわち、(1)支持体からの不必要なキャリアの注入を阻止し、画像品質を向上させる、(2)感光体の光減衰曲線が環境により変動を起こさず、安定した画像品質が得られる、(3)適度な電荷輸送能を持ち、長期繰り返し使用時にも電荷が蓄積されず、感度変動を生じさせない、(4)帯電電圧に対する適度な耐圧*



(R₁は、4価の芳香族炭化水素基を示し、R₂は芳香族環が異種原子で連結されていてもよい2価の多環芳香族基であり、nは重合度で、前記分子量の範囲になる整

4

*を持ち、絶縁破壊による画像欠陥の発生を生じさせない、(5)感光層を支持体に対して一体的に接着保持させる接着層としての作用をする、(6)或いは場合によっては支持体の光の反射光防止作用をさせるために設けるものである。

【0008】本発明においては、下引き層は、有機溶剤に可溶なポリイミド樹脂を用いて形成される。本発明における下引き層の形成のために用いるポリイミド樹脂は、有機溶剤に可溶なものであれば公知の何なるものでも使用可能であるが、特に芳香族テトラカルボン酸から得られるポリイミド樹脂は、電子受容性が高く電子輸送性を有するため好ましい。本発明において用いる有機溶剤に可溶なポリイミド樹脂は、キャリア注入阻止能が高く、電子輸送性を有し、また、絶縁破壊にも非常に強い性質を有するものであり、また、塗布適性、製造適性の面から特に優れているものである。

【0009】有機溶剤に可溶なポリイミド樹脂としては、例えば、芳香族テトラカルボン酸ジイミド、マレイミドおよびそれらの変成体を単位成分としてもつ樹脂があげられ、一般に分子量は1,000~100,000、特に5,000~30,000の範囲のものが好ましい。代表的には、次式(I)で示される繰り返し構造単位を有するものがあげられ、それらの具体例を表1ないし表10に示す。


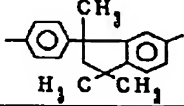

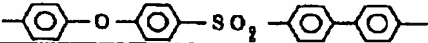

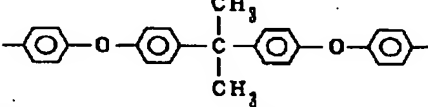

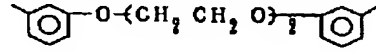
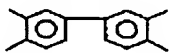
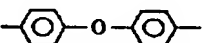
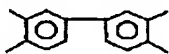
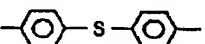
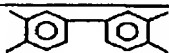
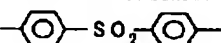
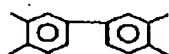
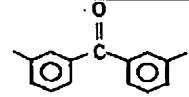
【化1】

(I)

数である。)


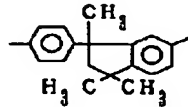
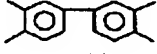
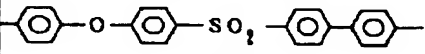
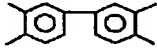
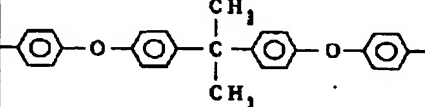

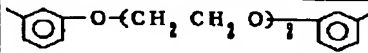
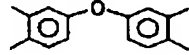
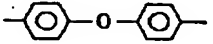
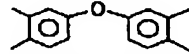
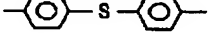
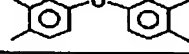
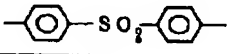
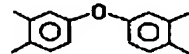
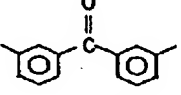
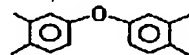
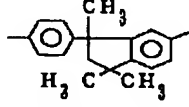
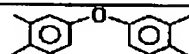
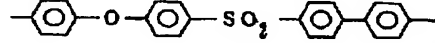
【0010】

【表1】

$\left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{N} \text{---} \text{C} \text{---} \text{R}_1 \text{---} \text{C} \text{---} \text{N} \text{---} \text{R}_2 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right]_n$		
化合物 No.	R ₁	R ₂
I-1		
I-2		
I-3		
I-4		
I-5		
I-6		
I-7		
I-8		

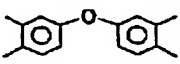
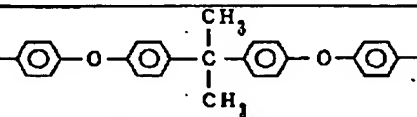
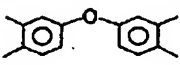
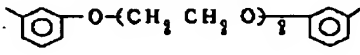
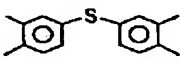
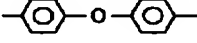
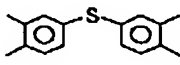
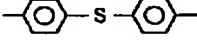
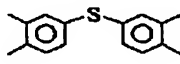
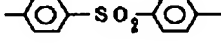
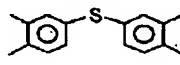
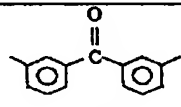
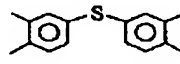
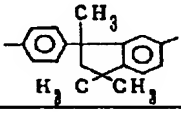
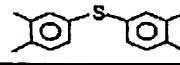
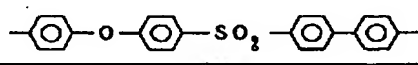
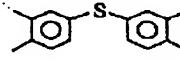
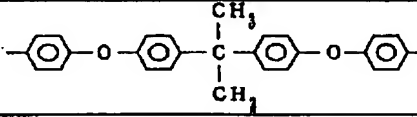
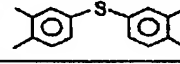
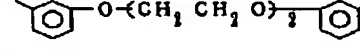
【0011】

【表2】

化合物 No.	R_1	R_2
I-9		
I-10		
I-11		
I-12		
I-13		
I-14		
I-15		
I-16		
I-17		
I-18		

[0012]

[表3]

化合物 No.	R ₁	R ₂
I-19		
I-20		
I-21		
I-22		
I-23		
I-24		
I-25		
I-26		
I-27		
I-28		

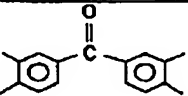
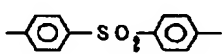
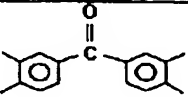
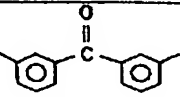
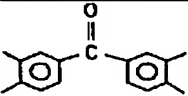
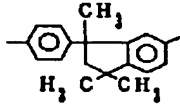
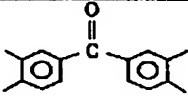
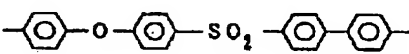
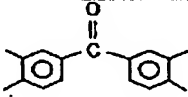
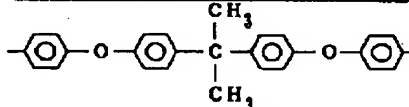
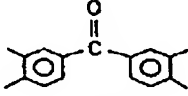
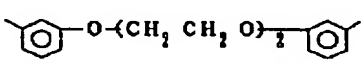
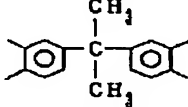
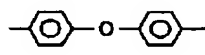
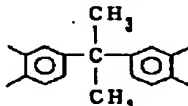
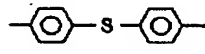
[0013]

【表4】

化合物 No.	R ₁	R ₂
I-29		
I-30		
I-31		
I-22		
I-33		
I-34		
I-35		
I-36		
I-37		
I-38		

【0014】

【表5】

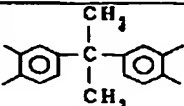
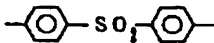
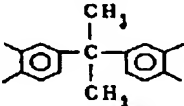
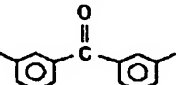
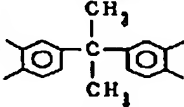
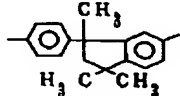
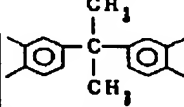
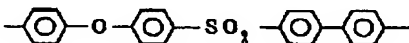
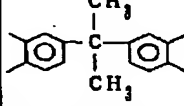
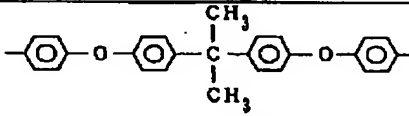
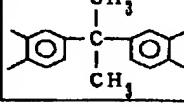
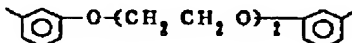
化合物 No.	R ₁	R ₂
I-39		
I-40		
I-41		
I-42		
I-43		
I-44		
I-45		
I-46		

[0015]

【表6】

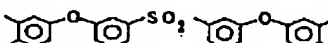
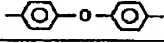
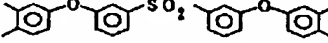
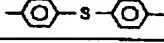
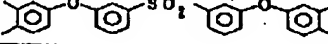
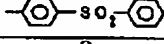
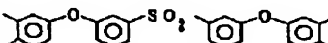
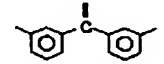
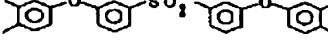
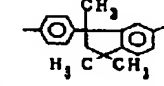
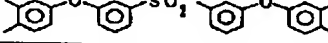

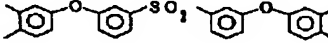
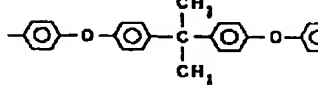
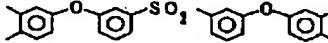
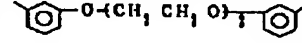
15

16

化合物 No.	R ₁	R ₂
I-47		
I-48		
I-49		
I-50		
I-51		
I-52		

[0016]

* * [表7]

化合物 No.	R ₁	R ₂
I-53		
I-54		
I-55		
I-56		
I-57		
I-58		
I-59		
I-60		

[0017]

[表8]

17

18

化合物 No.	R ₁	R ₂
I-61		
I-62		
I-63		
I-64		
I-65		
I-66		
I-67		
I-68		

【0018】

* * 【表9】

化合物 No.	R ₁	R ₂
I-69		
I-70		
I-71		
I-72		
I-73		
I-74		
I-75		
I-76		

【0019】

【表10】

化合物 No.	R ₁	R ₂
I-17		
I-18		
I-19		
I-20		
I-21		
I-22		
I-23		
I-24		

【0020】また、市販されているものとしては、マトリミド5218（チバ・ガイギー社製）リカコートPN-20、SN-20（新日本理化学社製）、Upilex R（宇部興産社製）、PI2080（Upjohn社製）、PISO（Celanese社製）等があげられる。上記ポリイミド樹脂は、変成体であってもよく、変成体としてはフッ素変成体、シラン変成体等があげられる。これらの変成体は、例えば、（1）芳香族テトラカルボン酸と含フッ素芳香族ジアミンとを有機溶媒中で反応させる、（2）芳香族テトラカルボン酸とアミノ基末端を有するポリシロキサンを反応させることによって製造することができる。市販品としては、PABL-GF（セントラル硝子社製）、Pyraline PI-2540およびPI-2525（DuPont社製）、M&T2065およびM&T3500（M&T社製）、SIM-20X0（Occidental社製）、NSP-2010（新日鉄化学社製）等があげられる。また、上記したポリイミド樹脂およびその変成体は、単独或いは2種以上混合して用いることができる。

【0021】本発明において、溶解度向上、吸水率改善、成膜性向上等の目的で、上記ポリイミド樹脂を相溶可能な他の樹脂と混合したり、改質して使用することも可能である。具体的には、上記ポリイミド樹脂とポリベンズイミダゾールまたは芳香族ポリエーテルケトンとの

混合物、他のポリイミド樹脂との混合物または共重合物、シランカップリング剤等による改質物等があげられる。

30 【0022】また、より一層電子輸送性を向上させる目的で、上記ポリイミド樹脂に少なくとも1種の電子受容性物質を含有させることができる。本発明において使用可能な電子受容性物質としては、例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸、ジブロム無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラブロム無水フタル酸、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、o-ジニトロベンゼン、m-ジニトロベンゼン、クロラニル、ジニトロアントラキノン、トリニトロフルオレノン、ピクリン酸、o-ニトロ安息香酸、p-ニトロ安息香酸、フタル酸等を

40 あげることができる。これらのうち、フルオレノン系、キノン系やCl、CN、NO₂等の電子吸引性置換基を有するベンゼン誘導体が特に好ましい。また、同じくより一層電子輸送性を向上させる目的で、上記ポリイミド樹脂に少なくとも1種の電子移動性顔料/染料を含有させることもできる。本発明において使用可能な電子移動性顔料/染料としては、例えば、ペリレン顔料、多環キノン顔料、ビスベンズイミダゾール顔料、インジゴ顔料、キナクリドン顔料等の有機顔料、酸化亜鉛、酸化チタン等の無機顔料、トリフェニルメタン染料、ジフェニルメタン染料、キサンテン染料、アクリジン染料、アジ

50

21

ン染料、チアジン染料、チアゾール染料、オキサジン染料、アゾ染料等があげられる。また、より一層残留電位を低下させる目的で、上記ポリイミド樹脂に少なくとも1種の電子供与性物質を含有させ、電荷輸送錯体を形成させることができる。本発明において使用可能な電子供与性物質としては、一般に、電子輸送材料として用いられるものであれば、何如なるものでも使用することができるが、例えば、2, 5-ビス(p-ジエチルアミノフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール等のオキサジアゾール誘導体、1-[ピリジル-(2)]-3-(p-ジエチルアミノステリル)-5-(p-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン等のピラゾリン誘導体、トリフェニルアミン、ジベンジルアニリン等の芳香族第3級アミノ化合物、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス-(3-メチルフェニル)-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン等の芳香族第3級ジアミノ化合物、4-ジエチルアミノベンズアルデヒド-1, 1-ジフェニルヒドラゾン等のヒドラゾン誘導体、p-(2, 2-ジフェニルビニル)-N, N-ジフェニルアニリン等の α -スチルベン誘導体等をあげることができる。

【0023】下引き層は、上記ポリイミド樹脂を有機溶剤に溶解し、得られた塗布液を導電性支持体に塗布して形成することができる。有機溶剤としては、上記ポリイミド樹脂を溶解する有機溶剤であれば、何如なるものでも使用可能であるが、ゲル化速度が速いものは塗布液の寿命を短くするため、製造性の面から好ましくない。好ましい有機溶剤としては、例えば、メチレンクロライド、エチレンクロライド、クロロホルム、テトラクロロエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトフェノン、シクロヘキサノン、クレゾール、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジグライム、パラクロロフェノール等があげられる。塗布液濃度は、塗布方法、有機溶剤の種類、膜厚等によって、適当な条件に設定される。塗布方法としては、ブレードコーティング法、ワイヤーバーコーティング法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング法、ビードコーティング法、エアナイフコーティング法、カーテンコーティング法、スピンコーティング法等の通常使用される方法を用いることができる。

【0024】塗布した後、乾燥させて下引き層を形成することができるが、通常、乾燥は有機溶剤を蒸発させ、成膜可能な温度で行われる。また、更に電氣的特性の向

22

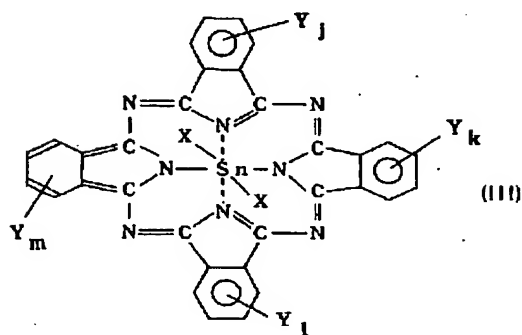
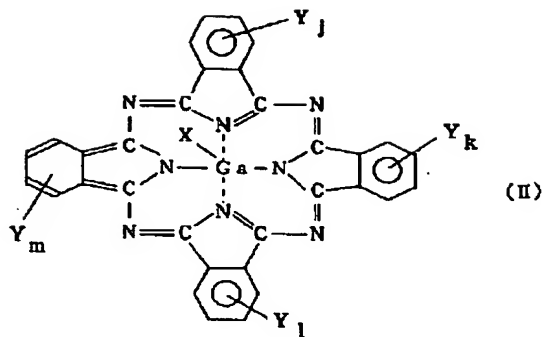
上、強度向上の目的で、有機溶剤を蒸発させた後、更に加熱して熱架橋させることもできる。上記のようにして、常に均一で電氣的に欠陥のない下引き層を形成することができ、導電性支持体から効果的なキャリア注入の阻止、安定した環境特性、繰返し特性、絶縁破壊耐圧を持った下引き層が得られる。

【0025】次に、電荷発生層について説明する。電荷発生層は公知の電荷発生材料および結着樹脂から構成される。結着樹脂は、広範な絶縁樹脂から選択することができ、また、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセン、ポリビニルピレン等の有機光導電性ポリマーから選択することもできる。好ましい結着樹脂としては、ポリビニルブチラール、ポリアリレート(ビスフェノールAとフタル酸の重縮合体等)、ポリカーボネート、ポリエステル、フェノキシ樹脂、塩化ビニル-酢酸共重合体、ポリ酢酸ビニル、アクリル樹脂、ポリアクリルアミド、ポリビニルピリジン、セルロース系樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、カゼイン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等の絶縁性樹脂をあげることができる。

【0026】電荷発生材料は、公知のものならば何如なるものでも使用することができるが、特に金属および無金属フタロシアニン顔料が好ましい。その中でも、下記式(II)で示されるガリウムフタロシアニン顔料および下記式(III)で示される錫フタロシアニン顔料が好ましい。中でもブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)の 7.5° 、 9.9° 、 12.5° 、 16.3° 、 18.6° 、 25.1° および 28.3° に強い回折ピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン(図5参照)、ブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)の 7.4° 、 16.6° 、 25.5° および 28.3° に強い回折ピークを有するクロロガリウムフタロシアニン(図6参照)、およびブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)の 8.5° 、 11.2° 、 14.5° および 27.2° に強い回折ピークを有するジクロロズフタロシアニン(図7参照)が特に好ましい。これら特定のフタロシアニン顔料を含む感光層と該ポリイミド樹脂より形成された下引き層を組み合わせた感光体の場合、特に優れた電子写真特性を示すものとなる。

【0027】

【化2】



(式中、Xは水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基またはアリールオキシ基を表し、Yはハロゲン原子を表し、j~mは、それぞれ独立に0~4の整数を表す。)

【0028】これらのフタロシアニン結晶は、公知の合成方法で製造されるヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶、クロロガリウムフタロシアニン結晶、ジクロロスズフタロシアニン結晶を、ボールミル、乳鉢、サンドミル等を用いて湿式粉碎することによって製造することができる。粉碎の際に食塩、ぼう硝等の磨砕助剤を用いることにより非常に効率よく、粒径の整った結晶型に轉移させることができる。磨砕助剤は、フタロシアニン顔料に対し0.5~2.0倍、好ましくは1~1.0倍用いる。クロロガリウムフタロシアニン結晶の場合、粉碎後の結晶をトルエン、ジクロロメタン、テトラヒドロフラン (THF)、メチルエチルケトン (MEK)、フェノール、ベンジルアルコール等の有機溶剤で処理し、更に結晶性、粒径を整え、最も好ましいクロロガリウムフタロシアニン結晶を得ることができる。溶剤処理は必要に応じてガラスビーズ、スチールビーズ等の磨砕メディア等でミリングしながら行ってもよい。

【0029】結着樹脂としては、広範な絶縁性樹脂から選択することができる。また、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセン、ポリビニルピレン、ポリシラン等の有機光導電性ポリマーから選択することもできる。好ましい結着樹脂としては、ポリビニルブチラール樹脂、ポリアリレート樹脂 (ビスフェノールAとフタル酸の重縮合体等)、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、フェノキシ樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニ

ル共重合体、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、ポリビニルピリジン樹脂、セルロース樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、カゼイン、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂等の絶縁性樹脂をあげることができる。これらの結着樹脂は、単独或いは2種以上混合して用いることができる。

【0030】電荷発生材料と結着樹脂の配合比は (重量比) は10:1~1:10の範囲が好ましい。またこれらを分散させる方法としては、ボールミル分散法、アトライター分散法、サンドミル分散法等の通常使用されている方法を用いることができるが、この際、分散によって該結晶型が変化しない条件が必要とされる。ちなみに本発明で実施した前記の分散法のいずれについても分散前と結晶型が変化していないことが確認されている。更にこの分散の際、粒子を0.5μm以下、好ましくは0.3μm以下、更に好ましくは0.15μm以下の粒径にすることが有効である。またこれらの分散に用いる溶剤としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、n-ブタノール、ベンジルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、酢酸n-ブチル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、メチレンクロライド、クロロホルム、クロルベンゼン、トルエン等の通常使用されている有機溶剤を単独或いは2種以上混合して用いることができる。また、本発明で用いる電荷発生層の厚みは一般的には、0.1~5μm、好ましくは0.2~2.0μmが適当である。また、電荷発生層を設けるときに用いる塗布方法としては、ブレードコーテ

イング法、ワイヤーバーコーティング法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング法、ビードコーティング法、エアナイフコーティング法、カーテンコーティング法等の通常の方法を用いることができる。

【0031】本発明の電子写真用感光体における電荷輸送層は、電荷輸送層材料を適当な結着樹脂中に含有させて形成されている。電荷輸送材料としては、2, 5-ビス(p-ジエチルアミノフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール等のオキサジアゾール誘導体、1-[ピリジル-(2)]-3-(p-ジエチルアミノステリル)-5-(p-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン等のピラゾリン誘導体、トリフェニルアミン、ジベンジルアニリン等の芳香族第3級アミン化合物、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス-(3-メチルフェニル)-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン等の芳香族第3級ジアミン化合物、4-ジエチルアミノベンズアルデヒド-1, 1-ジフェニルヒドラゾン等のヒドラゾン誘導体、p-(2, 2-ジフェニルビニル)-N, N-ジフェニルアニリン等の α -スチルベン誘導体等の公知の電荷輸送材料を用いることができる。また、ポリ-N-ビニルカルバゾールおよびその誘導体、ポリビニルピレン、ポリビニルアントラセン、ポリビニルアクリジン、ポリ-9-ビフェニルアントラセン、ピレン-ホルムアルデヒド樹脂、エチルカルバゾール-ホルムアルデヒド樹脂等の半導電性高分子も用いることができるが、これらに限定されるものではない。また、これらの電荷輸送材料は単独或いは2種以上混合して用いることができる。電荷輸送層に用いる結着樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体、シリコン樹脂、シリコン-アルキッド樹脂、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、スチレン-アルキッド樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール等の公知の樹脂があげられるが、これらに限定されるものではない。またこれらの結着樹脂は単独或いは2種以上混合して用いることができる。

【0032】電荷輸送材料と結着樹脂との配合比(重量比)は10:1~1:5の範囲が好ましい。本発明において電荷輸送層の厚みは、一般には、5~50 μ mであり、好ましくは10~30 μ mの範囲である。塗布方法としては、ブレードコーティング法、ワイヤーバーコーティング法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング法、ビードコーティング法、エアナイフコーティング法、カーテンコーティング法等の通常使用されている方法を用いることができる。更に電荷輸送層を設けるときに用いる溶剤としては、ベンゼン、トルエン、キシレ

ン、クロルベンゼン等の芳香族炭化水素類、アセトン、2-ブタノン等のケトン類、塩化メチレン、クロロホルム、塩化エチレン等のハロゲン化脂肪族炭化水素類、テトラヒドロフラン、エチルエーテル等の環状もしくは直鎖状のエーテル類等の通常使用される有機溶剤を単独或いは2種以上混合して用いることができる。

【0033】また、複写機中で発生するオゾンや酸化性ガス、或いは光、熱による感光体の劣化を防止する目的で、感光層中に酸化防止剤、光安定剤、熱安定剤等の添加剤を添加することができる。例えば、酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール、ヒンダードアミン、パラフェニレンジアミン、アリールアルカン、ハイドロキノン、スピロクロマン、スピロインダノンおよびそれらの誘導体、有機硫黄化合物、有機磷化合物等があげられる。光安定剤の例としては、ベンゾフェノン、ベンゾトリアゾール、ジチオカルバメート、テトラメチルピペリジン等の誘導体等があげられる。また、感度の向上、残留電位の低減、繰り返し使用時の疲労低減等を目的として、少なくとも1種の電子受容性物質を含有させることができる。使用可能な電子受容物質としては、例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸、ジブロム無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラブロム無水フタル酸、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、o-ジニトロベンゼン、m-ジニトロベンゼン、クロラニル、ジニトロアントラキノン、トリニトロフルオレノン、ピクリン酸、o-ニトロ安息香酸、p-ニトロ安息香酸、フタル酸等をあげることができる。これらのうち、フルオレノン系、キノン系やC1, CN, NO₂等の電子吸引性置換基を有するベンゼン誘導体が特に好ましい。

【0034】更に必要に応じて電荷輸送層の上に保護層を設けてもよい。この保護層は、積層構造からなる感光層の帯電時の電荷輸送層の化学的変質を防止すると共に、感光層の機械的強度を改善するために用いられる。この保護層は、導電性材料を適当な結着樹脂中に含有させて形成されている。導電性材料としては、N, N'-ジメチルフェロセン等のメタロセン化合物、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン等の芳香族アミン化合物、酸化アンチモン、酸化錫、酸化チタン、酸化インジウム、酸化錫-酸化アンチモン等の金属酸化物等の材料を用いることができるが、これらに限定されるものではない。また、この保護層に用いる結着樹脂としては、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリケトン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルケトン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂等の公知の樹脂があげられる。また、この保護層はその電気抵抗が10⁹~10¹⁴ $\Omega \cdot$ cmとなるように構成することが好ましい。電気抵抗が10¹⁴ $\Omega \cdot$ cm以上になると、残留

電位が上昇しカブリの多い複写物となり、また、 $10^9 \Omega$ 以下になると画像のボケ、解像力の低下が生じる。また、保護層は像露光に用いられる光の透過を実質上妨げないように構成されなければならない。保護層の膜厚は、 $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲に設定される。塗布方法としては、ブレードコーティング法、ワイヤーバーコーティング法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング法、ビードコーティング法、エアナイフコーティング法、カーテンコーティング法等の通常使用されている方法を用いることができる。

【0035】本発明の電子写真感光体は、従来のコロナ放電方式の帯電用部材を用いる電子写真法に使用することができるが、特に、接触帯電方式を採用する電子写真法に使用する場合に、優れた特性を発揮するので好ましい。接触帯電方式に使用する接触帯電用部材は、感光体表面に接触するように配置され、電圧を感光体に直接、均一に印加し、感光体表面を所定の電位に帯電させるものである。この接触帯電用部材としては、アルミニウム、鉄、銅等の金属、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリチオフェン等の導電性高分子材料、ポリウレタンゴム、シリコンゴム、エピクロルヒドリンゴム、エチレンプロピレンゴム、アクリルゴム、フッ素ゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ブタジエンゴム等のエラストマー材料にカーボンブラック、沃化銅、沃化銀、硫化亜鉛、炭化けい素、金属酸化物等の導電性粒子を分散したもの等を用いることができる。金属酸化物の例としては、 ZnO 、 SnO_2 、 TiO_2 、 In_2O_3 、 MoO_3 等、或いはこれらの複合酸化物があげられる。また、エラストマー材料中に過塩素酸塩を含有させて導電性を付与してもよい。更に、接触帯電用部材はその表面に被覆層を設けることもできる。被覆層を形成する材料としては、N-アルコキシメチル化ナイロン、セルロース樹脂、ビニルピリジン樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン、ポリビニルブチラール、メラミン樹脂等が単独で、或いは併用して用いられる。また、エマルジョン系樹脂材料、例えば、アクリル樹脂エマルジョン、ポリエステル樹脂エマルジョン、ポリウレタンエマルジョン、特に、ソープフリーのエマルジョン重合により合成されたエマルジョン樹脂を用いることもできる。これらの樹脂には抵抗率を調整するために導電性粒子を分散してもよいし、劣化を防止するために酸化防止剤を含有させることもできる。また、被覆層を形成するときの成膜性を向上させる

ために、エマルジョン樹脂にレベリング剤または界面活性剤を含有させることもできる。

【0036】また、この接触帯電用部材の形状としては、ローラー型、ブレード型、ベルト型、ブラシ型等があげられる。更に、この接触帯電用部材の抵抗は、好ましくは $10^9 \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 、更に好ましくは $10^2 \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲に設定される。また、この接触帯電用部材への印加電圧は、直流、交流のいずれをも用いることができる。また、直流+交流の形で印加することもできる。上記のように接触帯電により一様帯電された電子写真感光体は、周知の方法によって静電潜像が形成され、現像剤によって現像される。次いで、現像されたトナー像は、転写・定着されて、複写画像が形成される。

【0037】

【実施例】以下、実施例によって本発明を説明する。

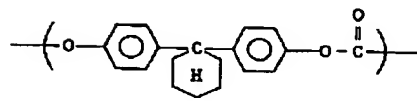
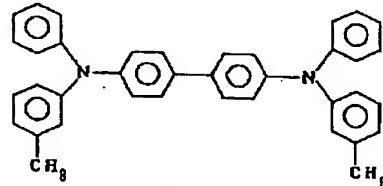
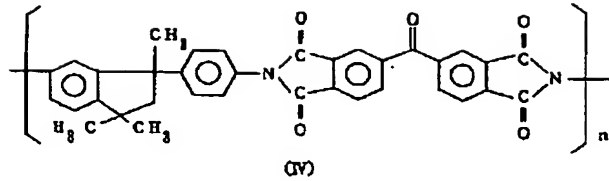
実施例1

ホーニング処理を施したアルミニウムパイプを支持体として、その上に下記構造式(IV)で示されるMatrimid 5218 (Ciba-Geigy社製) 1重量部およびTHF 10重量部からなる溶液を浸漬コーティング法で塗布し、 200°C において60分加熱乾燥して、膜厚 $0.5 \mu\text{m}$ の下引き層を形成した。次いで、図5に示したような粉末X線回折パターンを示すヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶0.1部をポリビニルブチラール樹脂(エスレックBM-S、積水化学社製) 0.1部および酢酸n-ブチル10部と混合し、ガラスビーズとともにペイントシェーカーで1時間処理して分散した後、得られた塗布液を上記下引き層上に浸漬コーティング法で塗布し、 100°C において10分間加熱乾燥して、膜厚約 $0.15 \mu\text{m}$ の電荷発生層を形成した。また分散後の前記ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶の結晶形はX線回折によって分散前の結晶形と比較して変化していないことを確認した。次に、下記構造式(V)で示される化合物2部と式(VI)で示される構造単位よりなるポリカーボネート樹脂3部を、モノクロロベンゼン20部に溶解し、得られた塗布液を、電荷発生層が形成されたアルミニウムパイプ上に浸漬コーティング法で塗布し、 120°C において1時間加熱乾燥して、膜厚 $20 \mu\text{m}$ の電荷輸送層を形成した。

【化3】

29

30



【0038】このようにして得られた電子写真用感光体の電子写真特性を、レーザープリンター改造スキャナ

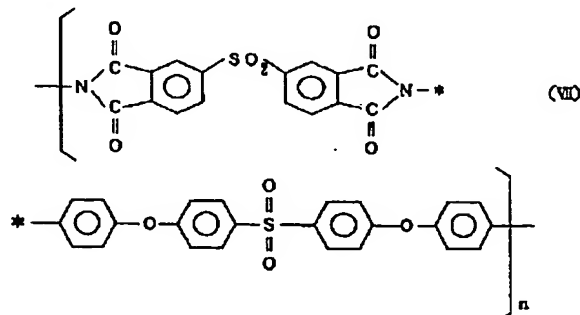
(XP-15改造機、富士ゼロックス社製)を用いて、
(1) 常温常湿(20℃、40%RH)の環境下、グリッド印加電圧700Vのスコトロシ帯電器で帯電し(A)、780nmの半導体レーザーを用いて、1秒後に10.0erg/cm²の光を照射して放電を行い(B)、3秒後に50.0erg/cm²の赤色LED光を照射して除電を行う(C)というプロセスによって、各部の電位を測定した。(A)の電位V_Hが高いほど感光体の受容電位が高いので、コントラストを高くとることができ、(B)の電位V_Lは低いほど高感度であり、(C)のVRPの電位は低いほど、残留電位が少なく、画像メモリーやカブリが少ない感光体と評価される。また、1万回繰り返し帯電、露光後の各部の電位の測定も行った。更にこの測定を(2)低温低湿(10℃、15%RH)、(3)高温高湿(28℃、85%RH)の環境下でも行い、(1)～(3)の環境間での各部の電位の変動量(ΔV_H、ΔV_L、ΔVRP)を測定し、環境安定性の評価を行った。また、同一条件でドラム型の電子写真感光体を作製し、この電子写真感光体をパーソナルコンピュータ用プリンター(PR100

0、日本電気社製)に装着し、常温常湿(20℃、40%RH)、低温低湿(10℃、15%RH)、高温高湿(28℃、85%RH)の各環境下で1万枚の印字耐久テストを実施し、画像評価を行った。このときの接触帯電部材として、5mmφの18.8ステンレス鋼シャフトの外周に、弾性層および樹脂層を形成したものをを用いた。すなわち、シャフトの外周に過塩素酸リチウム0.5%を加えて弾性を持たせたポリエーテル系ポリウレタンゴムよりなる弾性層を15mmφになるように形成し、その表面に0.001%のメチルフェニルシリコンレベリング剤を添加したポリエステル系ポリウレタン樹脂水性エマルジョンからなる塗布液を浸漬塗布法により塗布し、120℃で20分間乾燥し、膜厚20μmの被覆層を形成して作製された、ロール型帯電部材を用いた。その結果を表11に示す。

【0039】実施例2

下引き層に下記構造式(VII)で示されるリカコートSP-20(新日本理化社製)を用いた以外は実施例1と同様に電子写真用感光体を作製し、評価した。結果を表11に示す。

【化4】



【0040】実施例3

下引き層におけるポリイミド樹脂として、例示化合物1-12（分子量8000）を用いた以外は、実施例1と同様に電子写真用感光体を作製し、評価した。結果を表11に示す。

実施例4

下引き層形成用塗布液として、N-フェニル-N-アミノプロピルトリメトキシシラン（KBM573、信越シリコン社製）を0.01重量部添加したものを用いた以外は、実施例1と同様に電子写真用感光体を作製し、
10 評価した。結果を表11に示す。

実施例5

下引き層形成用塗布液として、トリニトロフルオレノンを0.01重量部添加したものを用いた以外は、実施例1と同様に電子写真用感光体を作製し、評価した。結果を表11に示す。

実施例6

電荷発生材料として、図6の粉末X線回折パターンを示すクロロガリウムフタロシアニン結晶を用いた以外は、
20 実施例1と同様に電子写真用感光体を作製し、評価した。結果を表11に示す。

実施例7

電荷発生材料として、図7の粉末X線回折パターンを示すジクロロスズフタロシアニン結晶を用いた以外は、
実施例1と同様に電子写真用感光体を作製し、評価した。結果を表11に示す。

*

*【0041】比較例1

下引き層形成用塗布液として、8-ナイロン樹脂（ラッカマイド5003、大日本インキ社製）のメタノール/ブタノール（2/1重量比）溶液を用いた以外は、実施例1と同様に電子写真用感光体を作製し、評価した。結果を表11に示す。

比較例2

下引き層形成用塗布液において、4元共重合ナイロン樹脂（CN8000、東レ社製）を用いた以外は、比較例1と同様に電子写真用感光体を作製し、評価した。結果を表11に示す。

比較例3

下引き層形成用塗布液において、ポリイミドイソインドロキナゾリンジオンの前駆体溶液（PIQ、日立化成社製）を用い、100℃で30分間、300℃で1時間加熱硬化させて、膜厚3μmの下引き層を得た以外は、比較例1と同様に電子写真感光体を作製し、評価した。結果を表11に示す。なお、上記パーソナルコンピュータ用プリンターにおける帯電部材をスコロロンに代え、感光体の表面電位が同じになるように調整して、比較例1および2の感光体について上記と同様に画像評価を行ったところ、放電絶縁破壊による黒点の発生はなかった。

【0042】

【表11】

	初期電位			1万回繰り返し電位			環境安定性			印字耐久試験 絶縁破壊による黒点発生
	電位A VB(V)	電位B VL(V)	電位C VEP(V)	電位A VB(V)	電位B VL(V)	電位C VEP(V)	電位A ΔVB(V)	電位B ΔVL(V)	電位C ΔVEP(V)	
実施例1	-700	-20	-5	-695	-20	-10	15	10	5	なし
実施例2	-690	-15	-5	-680	-15	-10	10	10	10	なし
実施例3	-695	-20	-5	-690	-20	-10	10	10	5	なし
実施例4	-695	-15	-5	-690	-20	-10	15	10	10	なし
実施例5	-700	-15	-5	-690	-20	-5	15	10	10	なし
実施例6	-690	-60	-20	-680	-60	-20	20	20	10	なし
実施例7	-680	-100	-15	-670	-100	-20	20	15	15	なし
比較例1	-685	-150	-50	-665	-170	-80	60	100	80	発生
比較例2	-670	-140	-55	-660	-160	-70	50	120	70	発生
比較例3	-690	-160	-60	-650	-180	-100	80	130	80	発生

【0043】

【発明の効果】本発明の電子写真感光体は、下引き層を有機溶剤に可溶なポリイミド樹脂を用いて形成したことにより、下引き層の形成を容易に行うことができ、そし
50

て上記実施例の結果からも明らかなように、環境安定性、長期耐久性に優れ、接触帯電による耐絶縁破壊性にも優れたものとなる。また、本発明の電子写真感光体は、接触帯電方式を採用する電子写真法に使用した場

合、絶縁破壊による画像欠陥の発生を生じることがない。

【図面の簡単な説明】

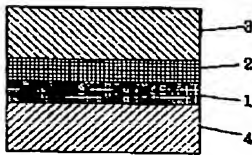
【図1】 本発明の電子写真感光体の一例の模式的断面図。

【図2】 本発明の電子写真感光体の一例の模式的断面図。

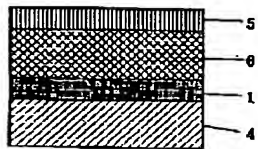
【図3】 本発明の電子写真感光体の一例の模式的断面図。

【図4】 本発明の電子写真感光体の一例の模式的断面図

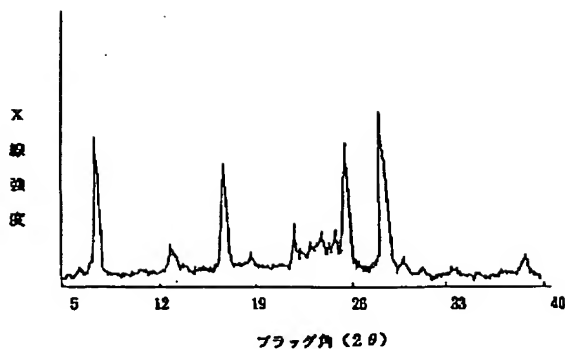
【図1】



【図4】



【図6】



図。

【図5】 ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図。

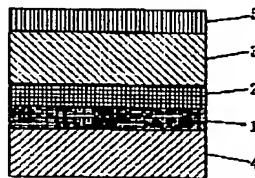
【図6】 クロロガリウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図。

【図7】 ジクロロスズフタロシアニン結晶の粉末X線回折図。

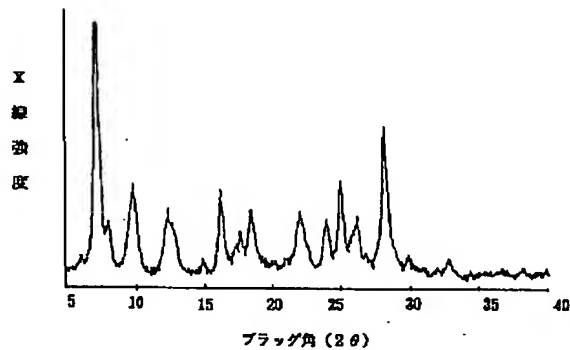
【符号の説明】

1…下引き層、2…電荷発生層、3…電荷輸送層、4…導電性支持体、5…保護層、6…光導電層。

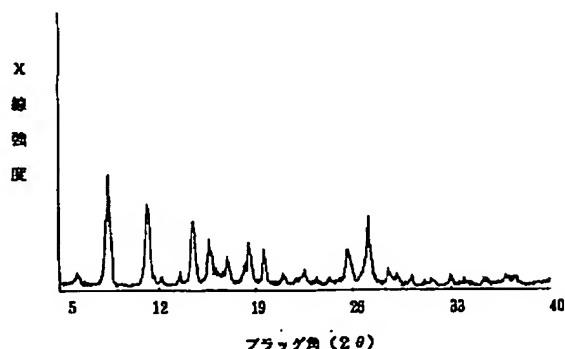
【図2】



【図5】



【図7】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

G 0 3 G 15/02

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所